

2P094

ルテニウム(IV)-オキソ錯体を活性種とする
メタノールの酸化反応に関する理論的研究

(九大先導研*, 筑波大院**) ○高橋 翔也*, 塩田 淑仁*, 小島 隆彦**, 吉澤 一成*

Theoretical Study of the Oxidation of Methanol to Formaldehyde
by Ruthenium(IV)-Oxo Complex

(IMCE Kyushu Univ.*, Univ. of Tsukuba**) ○Shoya Takahashi*, Yoshihito Shiota*, Takahiko Kojima**, and Kazunari Yoshizawa*

【序】高原子価金属オキソ種は複数の酵素の活性部位に存在し、酸化触媒として優れた機能を発揮している[1]。そのため、人工的な応用を目指した新規金属オキソ錯体の開発と反応解析が盛んに行われている。しかし、今のところ触媒として使用できるもので生成物の選択性に関して望ましい結果の得られているものは少ない。

近年、小島らにより図 1 に示す Ru 錯体を触媒としたアルコールやオレフィン類の高効率かつ高選択的な酸化反応例が報告された[2,3,4]。反応活性種である Ru(IV)=O 錯体は Ru(II)(H₂O)錯体からプロトン共役電子移動反応 (PCET) により水溶液中で生成する。

重水中での ¹H NMR 分光法の結果によると、錯体 1a は三重項状態をとるのに対し、1b と 1c は Ru(IV)には珍しい一重項状態をとる。また、基質濃度に対する反応速度の変化から、3つの錯体は全てアルコールなどの基質との間で水素結合を形成すると示唆されている。しかし、1b と 1c はもともと水素結合できる部分を持たないため、水溶液中では水分子の配位により 7 配位構造をとると同時に一重項状態を示すと推察されている。一方、反応効率や選択性、活性化エントロピーやエンタルピーに関する実験結果から、3つの錯体の反応性はほぼ同じであることが示された。

これまで様々な配位子を用いて Ru(IV)=O 錯体に関する研究が行われてきたが、小島らの報告した錯体の他にアクア配位子を有するものは無い。本研究では、1a とアクア配位子を持たない六配位構造の 1b、1c につい

て、密度汎関数法を用いてメタノールからホルムアルデヒドへの酸化反応機構を検討し、アクア配位子の有無と反応性の関係を考察する。

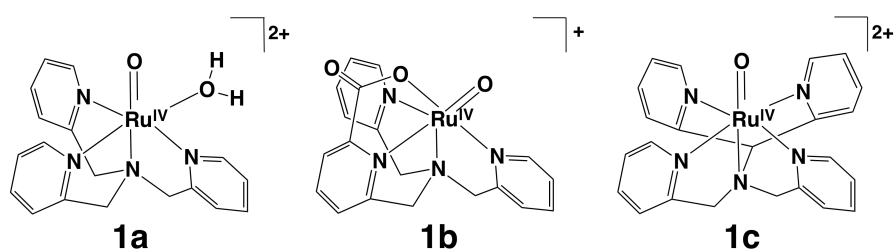


図 1. 本研究で取り扱う Ru(IV)=O 錯体

【計算方法】 B3LYP 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。基底関数には Ru 原子に対して LANL2DZ 基底を、C,O,N,H 原子に対しては D95**基底を用いて最適化構造を求め、その構造をもとに SDD 基底と 6-311+G**基底を用いた一点計算によりエネルギーを算出した。ス

ピン多重度は一重項と三重項を考慮した。PCM 法により溶媒効果（水中）も考慮した。計算プログラムは Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】錯体 **1a**、**1b**、**1c** を構造最適化した結果、一重項状態と三重項状態のエネルギー差はそれぞれ 18.4、14.9、23.4 kcal/mol で、全て三重項状態のほうがエネルギー的に安定となった。したがって、六配位構造の **1b** と **1c** は実験結果に反して三重項状態を基底状態にとる。

図 2 にメタノールの酸化反応経路を示す。Ru(IV)=O 錯体はメタノールを酸化すると同時に Ru(II)(H₂O) 錯体へ還元される。Ru(IV)=O 錯体の基底状態は三重項であるのに対して、Ru(II)(H₂O) 錯体は一重項であるため、反応の途中でスピンの反転

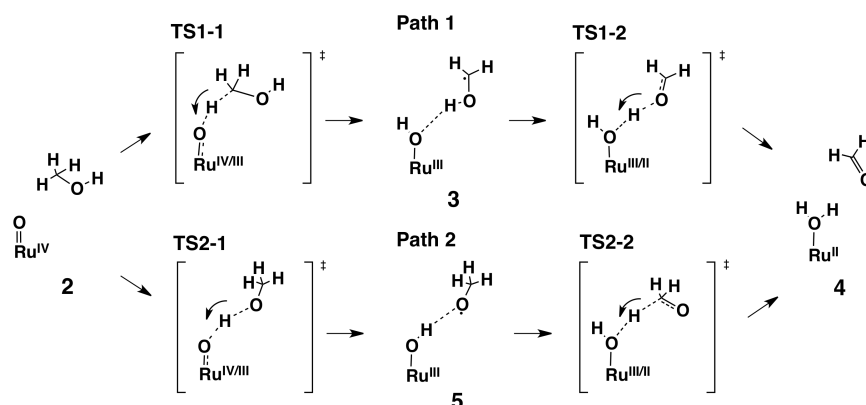


図 2. Ru(IV)=O 錯体によるメタノールの酸化反応経路

を必要とする。Path 1 では始めにメタノールのメチル基から水素原子が引き抜かれ、その後ラジカル中間体を経て OH 基から水素原子が引き抜かれる。反対に、Path 2 では始めに OH 基から水素原子が引き抜かれ、その後ラジカル中間体を経てメチル基から水素原子が引き抜かれる。

計算の結果、3つの錯体とも TS1-1 と TS2-2 がそれぞれ Path 1 と Path 2 の中で最もエネルギーの高い遷移状態であった。**1a**、**1b**、**1c** における反応物錯体 **2** を基準とした TS1-1 のエネルギーは、それぞれ 22.2、21.2、21.4 kcal/mol となりほとんど同じ値であった。したがって、Ru(IV)=O 錯体によるメタノールのメチル基からの水素原子引き抜きにおいてはアクア配位子の有無による活性化エネルギーへの影響はない。一方、TS2-2 については、それぞれ 27.1、19.7、25.9 kcal/mol となりばらつきが見られた。この影響により、**1a** と **1c** では Path 1 のほうがエネルギー的に優位であるのに対して、**1b** では Path 2 のほうがエネルギー的に優位となった。

【参考文献】

- [1] Schlichting, I.; Berendzen, J.; Chu, K.; Stock, A. M.; Maves, S. A.; Benson, D. E.; Sweet, R. M.; Ringe, D.; Petsko, G. A.; Sligar, S. G. *Science* **2000**, *287*, 1615.
- [2] Hirai, Y.; Kojima, T.; Mizutani, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5772.
- [3] Kojima, T.; Hirai, Y.; Ishizuka, T.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Ikemura, K.; Ogura, T.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8449.
- [4] Ohzu, S.; Ishizuka, T.; Hirai, Y.; Jiang, H.; Sakaguchi, M.; Ogura, T.; Fukuzumi, S.; Kojima, T. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3421.